



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :<br>C08F 293/00, 2/38                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  | A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/35177              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | (43) Date de publication internationale: 15 juillet 1999 (15.07.99) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02867                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |  | (81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). |                                                                     |
| (22) Date de dépôt international: 23 décembre 1998 (23.12.98)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                     |
| (30) Données relatives à la priorité:<br>97/16779 31 décembre 1997 (31.12.97) FR<br>98/09780 30 juillet 1998 (30.07.98) FR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                     |
| (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                     |
| (72) Inventeurs; et                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  | Publiée                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                     |
| (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORPART, Pascale [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110 Sannois (FR). CHARMOT, Dominique [FR/FR]; 10, rue Colette Audry, F-93310 Le Pré Saint Gervais (FR). ZARD, Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents, F-91190 Gif sur Yvette (FR). FRANCK, Xavier [FR/FR]; 6, allée de la Résidence la Peupleraie, F-94260 Fresnes en France (FR). BOUHADIR, Ghenwa [LB/FR]; 11, résidence du Château de Courcelles, F-91190 Gif sur Yvette (FR). |  | Avec rapport de recherche internationale.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                     |
| (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                     |

(54) Title: METHOD FOR BLOCK POLYMER SYNTHESIS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION FROM DITHIO-CARBAMATE COMPOUNDS

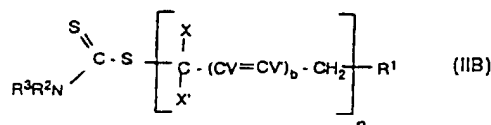
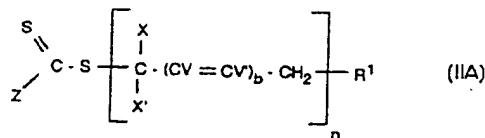
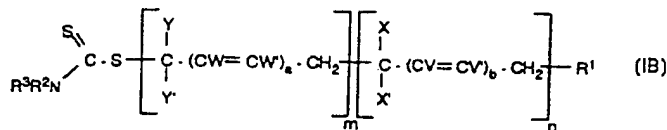
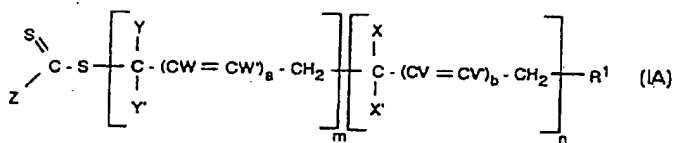
(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEE A PARTIR DE COMPOSES DITHIOCARBAMATES

## (57) Abstract

The invention concerns a polymerisation method for block polymers of general formula (IA) or (IB) which consists in contacting: an ethylenically unsaturated monomer of formula:  $CYY' (=CW-CW')_a = CH_2$ , a precursor compound of general formula (IIA) or (IIB), a radical polymerisation initiator.

## (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de polymérisation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB), procédé dans lequel on met en contact: un monomère éthyléniquement insaturé de formule:  $CYY' (=CW-CW')_a = CH_2$ ; un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB); un initiateur de polymérisation radicalaire.



# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |                                               |    |                                          |    |                       |
|----|---------------------------|----|-----------------------------------------------|----|------------------------------------------|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France                                        | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon                                         | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana                                         | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée                                        | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce                                         | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël                                        | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie                                        | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon                                         | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya                                         | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |                                               |    |                                          |    |                       |

**PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS  
PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE  
A PARTIR DE COMPOSES DITHIOCARBAMATES**

5           La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire donnant accès à des copolymères à blocs.

          Les copolymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente plusieurs inconvénients :

- 10           - elle ne permet la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène,  
          - elle requiert un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites.

          Les contraintes de mise en oeuvre sont donc sévères.

15

          La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Au cours de cette polymérisation, les macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible par couplage ou  
20           dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

          Par conséquent, jusqu'à récemment il n'existait pas de procédé de polymérisation  
25           radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

          Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". Cette polymérisation radicalaire contrôlée procède par croissance par propapagation de macroradicaux.

30           Plusieurs techniques de polymérisation radicalaire contrôlée sont à présent connues, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O, ou C-Halogène).

35           La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :

- une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
- une distribution des masses resserrée,

3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

5 4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de consommation du précurseur de chaîne est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

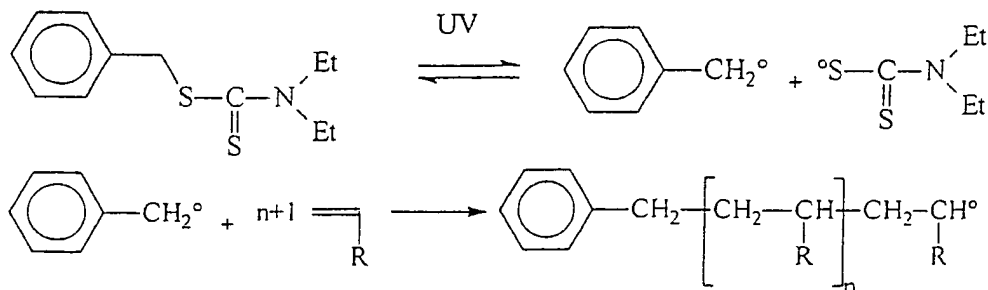
Plusieurs approches ont été décrites pour contrôler la polymérisation radicalaire. La plus couramment citée consiste à introduire dans le milieu des contre-radicaux qui se combinent de façon réversible avec les macroradicaux en croissance, comme par exemple les radicaux nitroxyes (Georges *et al.*, *Macromolecules*, 26, 2987,(1993)). Cette technique est caractérisée par des températures élevées pour labiliser la liaison C-

O.

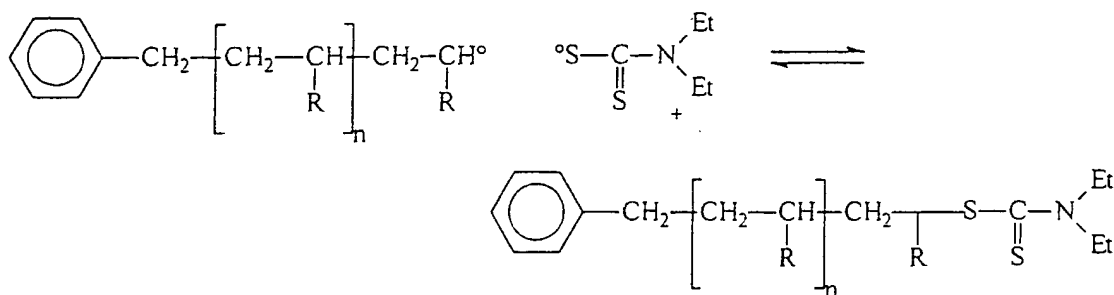
Une autre méthode appelée *Atom Transfer Radical Polymerization* fait appel à des sels de métaux de transition associés à des ligands organiques et un amorceur constitué généralement d'un halogénure organique ; le contrôle de la polymérisation est rendu possible par l'activation réversible de la liaison C-Halogène (Matyjaszewski K., *PCT WO 96/30421*). Un inconvénient de cette polymérisation est qu'elle nécessite une quantité stoechiométrique de métal par chaîne précurseur.

Otsu (Otsu *et al.*, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, 3,127-132,(1982), Otsu *et al.* *ibid*, 3,123-140,(1982), Otsu *et al.*, *Polymer Bull.*, 7,45,(1984), *ibid*, 11,135,(1984), Otsu *et al.*, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A21,961,(1984), Otsu *et al.*, *Macromolecules*, 19,2087,(1989)), a montré que certains sulfures organiques, particulièrement les dithiocarbamates, permettaient sous irradiation UV de faire croître des chaînes de façon contrôlée, selon le principe :

30



3



Réaction 1

Le principe repose sur la photolyse de la liaison C-S qui régénère le macroradical carboné, d'une part, et le radical dithiocarbamyl, d'autre part. Le caractère contrôlé de la réaction est dû à la réversibilité de la liaison C-S sous irradiation UV. Il est ainsi possible d'obtenir des copolymères à blocs. En revanche la vitesse d'échange en espèces propageantes et espèces "dormantes" de la réaction 1 ci-dessus n'est pas très grande par rapport à la vitesse de propagation ce qui a pour conséquence de générer des distributions en masses moléculaires relativement larges. Ainsi, l'indice de polydispersité ( $I_p = M_w/M_n$ ) est compris entre 2 et 5 (Otsu *et al.*, 25,7/8,643-650,(1989)).

Les disulfures de xanthates et de dithiocarbamates sont eux-mêmes bien connus comme agents de transferts en polymérisation radicalaire conventionnelle en mode thermique et en présence d'amorçeur, mais aucun n'a permis à ce jour de contrôler la polymérisation, encore moins de produire des copolymères à blocs.

Jusqu'à présent il était connu que les disulfures (tetra-alkylthiurame disulfure, diisopropylxanthate disulfure, mercaptobenzothiazole disulfure) étaient activables thermiquement ou sous irradiation UV, alors que les monosulfures (dithiocarbamates, xanthates substitués) étaient activables uniquement sous irradiation UV (Roha *et al.*, *Macromol. Symp.*, **91**, 81-92, (1995), Okawara *et al.*, *Bull. of the Tokyo Inst. of Techn.*, n° 78, 1966).

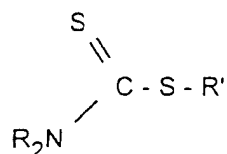
La polymérisation radicalaire contrôlée faisant appel à une source d'irradiation UV est cependant très difficile à mettre en œuvre, particulièrement d'un point de vue industriel, car la pénétration des photons UV dans le milieu de polymérisation est limitée, tant par des phénomènes d'absorption (la plupart des monomères éthyléniques absorbent dans la plage 210-280 nm), que par les phénomènes de diffusion dans les milieux dispersés (suspension, émulsion).

D'autre part, il a été montré (Turner *et al.*, *Macromolecules*, **23**,1856-1859, (1990)) que la photopolymérisation en présence de dithiocarbamate génère du disulfure de carbone et peut s'accompagner d'une perte de contrôle de la polymérisation.

Pour ces raisons, on cherche donc à développer une technique permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé sans irradiation UV, de préférence par amorçage thermique. Or, à ce jour, aucun système de polymérisation radicalaire contrôlé n'a pu être mis en évidence avec des composés dithiocarbamates en l'absence  
5 de source UV.

Le document WO 98/01478 décrit un procédé de préparation de polymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée. Selon ce document, un tel procédé ne peut être mis en oeuvre à l'aide de composés, dits agents de transferts de chaîne, choisis parmi les dithiocarbamates, de formule générale :

10



La polymérisation radicalaire contrôlée présente un avantage sur la polymérisation radicalaire conventionnelle lorsqu'il s'agit de préparer des chaînes de bas poids moléculaires et fonctionnalisées (télomères réactifs). De tels polymères sont recherchés pour des applications spécifiques telles que, par exemple, revêtements et adhésifs.  
15

Ainsi, lorsque l'on cherche à synthétiser des chaînes greffées avec en moyenne 2 comonomères fonctionnels, la fraction de chaînes avec au plus un site fonctionnel devient importante quand le degré de polymérisation moyen est inférieur à une valeur seuil (e.g. 20 ou 30). La polymérisation radicalaire contrôlée permet, elle, de réduire, voire inhiber, la formation de ces oligomères à zéro ou un site fonctionnel qui dégradent les performances en application.  
20

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de dithiocarbamates.  
25

Un autre but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de dithiocarbamates en l'absence de source UV.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de tous types de monomères.  
30

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs ne contenant pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation.

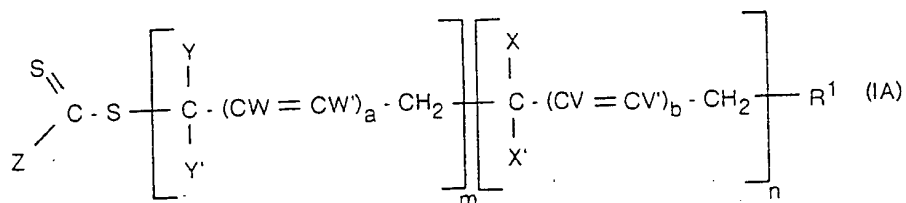
Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de copolymères à blocs, lesdits polymères étant fonctionnalisés en bout de chaîne.

5 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible.

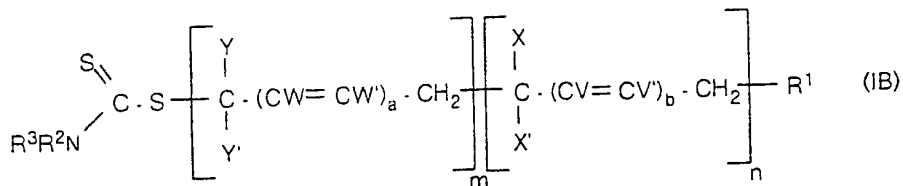
Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse d'oligomères présentant un taux de fonctions constant de chaîne à chaîne.

10

Dans ces buts, l'invention concerne un procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



15



dans lesquelles :

- R<sup>1</sup> représente :

- 20
- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
  - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
  - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
- 25
- alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou
- 30
- ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

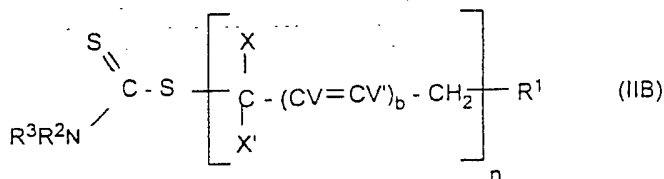
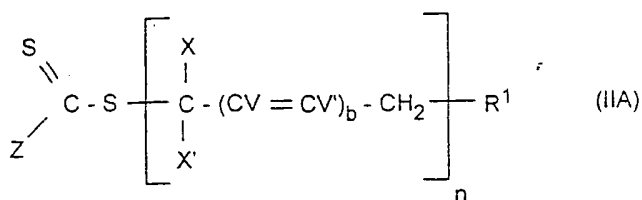
- 5 - Z est un cycle éventuellement substitué comprenant un atome d'azote par lequel Z est lié au groupe C(=S)-S- de la formule (IA), les autres atomes dudit cycle induisant un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote,
- 10 - R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent :
- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
  - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
  - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par :
- 15 . des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués,
- . des groupes : alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, allyle,
- 20 époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle,
- . des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 25 R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- et, pour au moins R<sup>2</sup> ou R<sup>3</sup>, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont liés,
- 30 - V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi R', OR', OCOR', NHCOH, OH, NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, (R')<sub>2</sub>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, NHCOR',
- 35 CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R', CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR' ou CONR'<sub>2</sub>, dans lesquels R' est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

- m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre  
5 est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$ ,  
10 - un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



15

dans laquelle Z, X, X', V, V', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont la même signification, et, b et n la même valeur, que précédemment,

- un initiateur de polymérisation radicalaire.

20

Le procédé selon l'invention consiste donc à mettre en contact un initiateur de polymérisation radicalaire, un monomère éthyléniquement insaturé et un précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB).

25

L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutyrate, le  
30

peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalate, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

les persulfates, perborates ou perchlorates de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

De préférence, la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 25 % en mole par rapport à la quantité de composé (IIA) ou (IIB), encore plus préférentiellement d'au plus 15 % en mole.

Comme **monomère éthyléniquement insaturé**, on utilise plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

Le butadiène et le chloroprène correspondent au cas où a et b = 1 dans les formules (IA); (IB), (IIA) ou (IIB) et la formule du monomère précédemment donnée.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> hydrogénés ou fluorés, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

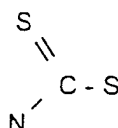
Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- 5       - les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et
- 10       les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels
- 15       alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide  $\alpha$ -acrylamidométhylpropanesulfonique, le 2-sulfoéthylèneméthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par
- 20       exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate, le ditertiobutylaminoéthyl(méth)acrylate, le diméthylamino(méth)acrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl(diméthyl)aminopropyle.
- 25       Pour la préparation des copolymères de formule (IA) ou (IB) pour lesquels  $Y = H$  et  $Y' = NH_2$ , on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.
- Pour la préparation des copolymères de formule (IA) ou (IB) pour lesquels  $Y = H$  et
- 30        $Y' = OH$ , on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.
- Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est
- 35       destiné le polymère à blocs. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Pour que le polymère de formule générale (IA) ou (IB) soit un polymère à blocs, le composé "précurseur" de formule générale (IIA) ou (IIB) doit être un polymère. Donc, n est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur à 5. Les unités monomères de ce polymère peuvent être identiques ou différentes.

- 5 La caractéristique essentielle de l'invention tient à la nature de ce précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB). Ce précurseur (IIA) ou (IIB) fait partie de la famille des dithiocarbamates dont la fonction est :



10

Dans le cas des copolymères de la formule (IA) ou des polymères précurseurs de formule (IIA), l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate doit faire partie d'un cycle et les autres atomes dudit cycle doivent présenter un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote de la fonction dithiocarbamate.

- 15 Ce cycle Z comprenant l'azote de la fonction dithiocarbamate peut être de différentes natures du moment qu'il existe un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote.

Compte-tenu du procédé, les polymères multi-bloc de formule (IA) présentent les mêmes caractéristiques pour ce qui concerne le cycle Z.

- 20 Dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone.

Ce cycle carboné peut comprendre au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle à -C(=S)-S- ; cet hétéroatome peut être choisi parmi O, S, N et/ou P. Il s'agit de préférence de O ou N.

- 25 Le cycle Z peut être un cycle aromatique ou hétéroaromatique.

Le cycle Z peut être fonctionnalisé et comprendre au moins un des groupes fonctionnels suivants : carbonyle (C=O), SO<sub>2</sub>, POR", R" représentant un groupe alkyl, aryl, OR, SR, NR<sub>2</sub> avec R représentant un groupe alkyle ou aryle, identiques ou différents. De préférence, le groupe fonctionnalisé est carbonyle.

- 30 Il est également préférable que le groupe fonctionnalisé soit directement lié à l'azote de la fonction dithiocarbamate.

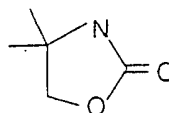
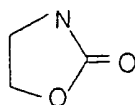
- Le cycle Z peut être substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, 35 aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle,

S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

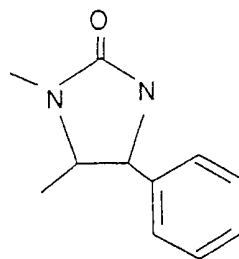
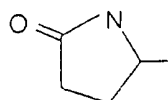
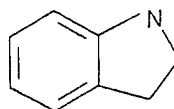
- 5 Le cycle Z peut également être substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué par l'un des groupes précédents. Dans ce dernier cas, et selon une variante préférée, le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.

Le cycle Z est de préférence choisi parmi l'un des cycles suivants :

10



15



20

De même, dans le cas des copolymères de la formule (IB) ou des polymères précurseurs de formule (IIB), l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate doit être lié à des groupes  $R^2$  et  $R^3$  dont l'un au moins induit un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote de la fonction

25 dithiocarbamate.

Selon une première variante,  $R^2$  et/ou  $R^3$  exercent un effet  $\pi$  attrapeur. A cet effet,  $R^2$  et/ou  $R^3$  peuvent représenter un groupe carbonyle ou (hétéro)aromatique.

Selon une deuxième variante,  $R^2$  et/ou  $R^3$  exercent un effet  $\Sigma$  attrapeur. A cet effet,  $R^2$  et/ou  $R^3$  peuvent représenter un groupe alkyle substitué par des groupes électro-attrapeurs.

En ce qui concerne le substituant  $R^1$  des composés de formule (IA), (IB), (IIA) et (IIB), il représente de préférence :

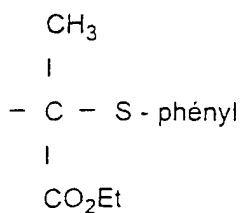
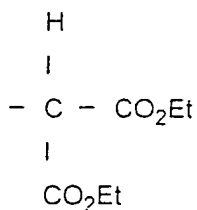
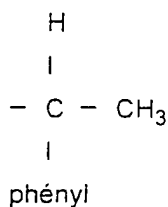
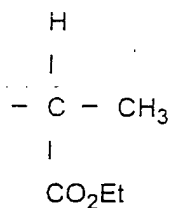
- un groupe de formule  $CR^{11}R^{12}R^{13}$ , dans laquelle :

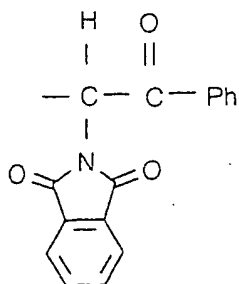
$R^{11}$ ,  $R^{12}$  et  $R^{13}$  représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus, ou

$R^{11} = R^{12} = H$  et  $R^{13}$  est un groupe aryle, alcène ou alcyne,

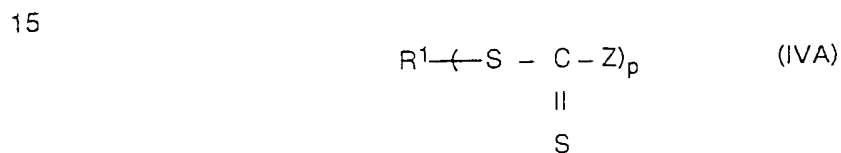
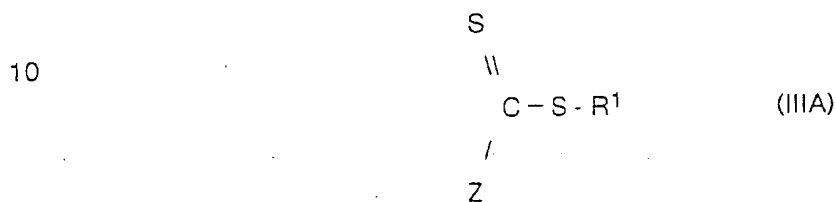
- ou un groupe  $-COR^{14}$  dans lequel  $R^{14}$  représente un groupe (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus.

Il peut notamment être choisi parmi les groupes suivants :





Le polymère précurseur de formule (IIA) peut être issu de la polymérisation  
 5 radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_b = \text{CH}_2$  par mise en contact dudit monomère avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (IIIA) ou (IVA) :

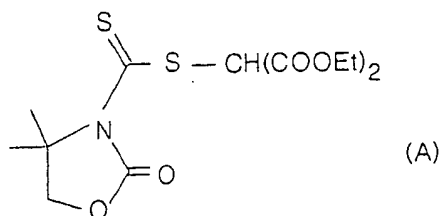


$p$  étant compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

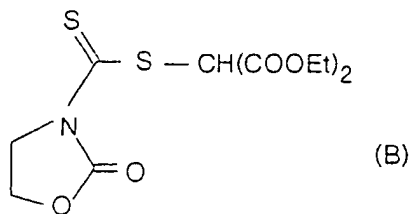
20 Dans les formules générales (IIIA) ou (IVA), les symboles Z et  $\text{R}^1$  ont la même signification que précédemment. Les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que ci-dessus.

Parmi les composés de formule (IVA), lorsque  $p = 2$ ,  $\text{R}^1$  peut être choisi parmi les groupes -  $\text{CH}_2$  - phényl -  $\text{CH}_2$  - ou -  $(\text{CH}_2)_q$  -, avec  $q$  compris entre 2 et 10.

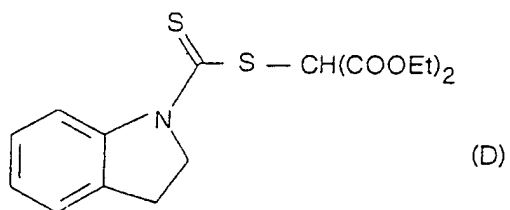
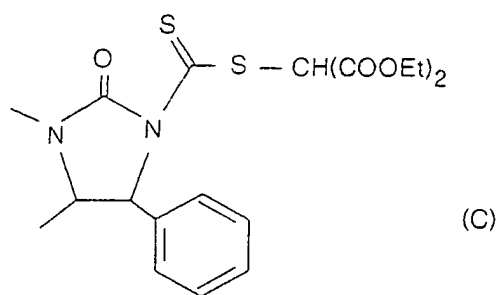
25 Selon les variantes préférées, le composé de formule (IIIA) est choisi parmi ceux de formules (A) à (E) suivantes :



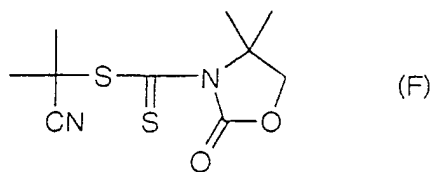
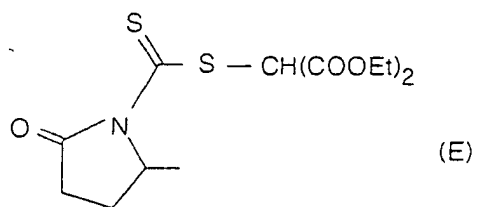
14



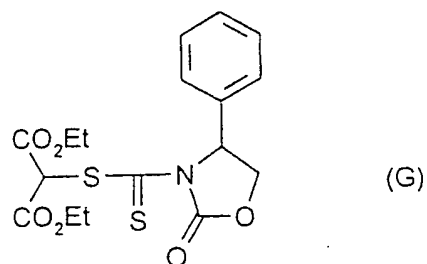
5



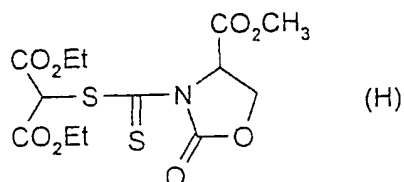
10



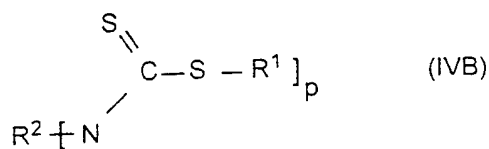
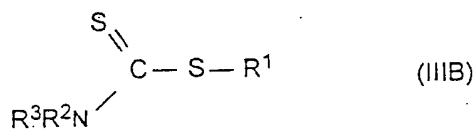
15



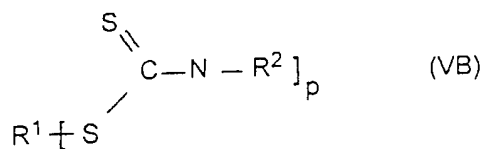
5



De même, le composé précurseur de formule générale (IIB) peut être issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$  au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (IIIB), (IVB) ou (VB) :



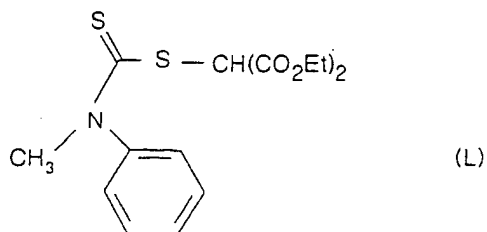
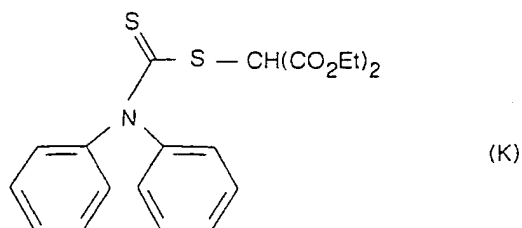
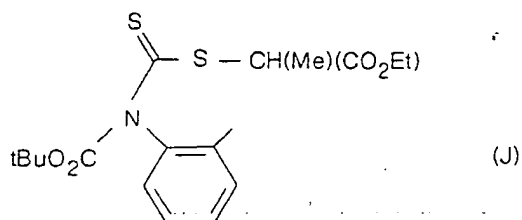
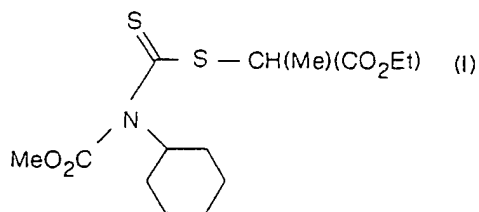
15



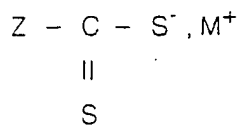
p étant compris entre 2 et 10

Dans les formules générales (IIIB), (IVB) ou (VB), les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  ont la même signification que précédemment. Les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que ci-dessus.

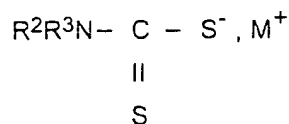
Selon les variantes préférées, le composé de formule (IIIB) est choisi parmi les  
5 composés de formules suivantes :



Les composés de formule (IIIA) ou (IIIB) sont obtenus en général par réaction de  
l'amine correspondante sur  $CS_2$  de manière à obtenir les sels de formules :



ou



5 dans lesquelles M représente le sodium, le potassium ou le lithium.

Ce sel est ensuite mis en contact avec un dérivé halogéné Hal-R<sup>1</sup> (Hal représente Cl, Br, ou I) pour donner le précurseur de formule (IIIA) ou (IIIB).

Lors de la synthèse du polymère précurseur de formule (IIA) ou (IIB), les initiateurs de polymérisation radicalaire et les monomères éthyléniquement insaturés sont du type  
10 de ceux précédemment cités.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère à blocs de formule (IA) ou (IB) selon l'invention peut donc consister à :

(1) synthétiser un polymère par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')<sub>b</sub> = CH<sub>2</sub>, d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un composé de formule (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) ou (VB),  
15

(2) utiliser ce polymère obtenu à l'étape (1) en tant que précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé de formule : CYY' (= CW - CW')<sub>a</sub> = CH<sub>2</sub>  
20 et un initiateur de polymérisation radicalaire,

Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

Comme indiqué précédemment, pour la préparation des précurseurs de formule (IIA) ou (IIB) pour lesquels X = H et X' = NH<sub>2</sub>, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.  
25

De même, pour la préparation des précurseurs de formule (IIA) ou (IIB) pour lesquels X = H et X' = OH, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.  
30

Selon ce principe, l'invention concerne donc également un procédé de préparation de polymères multiblocs, dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé précédemment décrit en utilisant :  
35

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et

- à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De  
5 cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

10 Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux  
15 monomères ne soient introduits.

Les composés de formule (IVA) et (IVB) sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composé, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir  
20 un copolymère à n blocs.

Ainsi, si p vaut 2, le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IVA) ou (IVB). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc est obtenu. Ce copolymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune  
25 de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes.

Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

30 La polymérisation est mise en oeuvre selon toute méthode connue de l'homme du métier. Elle peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés. Le procédé est mis en oeuvre en l'absence de source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à des polymères à  
35 blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères.

L'invention concerne donc aussi les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Ces polymères présentent, en général, un indice de polydispersité (Ip) d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

5 Les polymères à blocs préférés sont ceux présentant au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertibutyle,
- 10 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertibutyle/polyacétate de vinyle.

Enfin, le procédé de synthèse des polymères précurseurs de formule générale (IIA) ou (IIB) permet également de synthétiser des polymères présentant un faible indice de polydispersité. Ces polymères précurseurs présentent, en général, un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

De préférence, pour ces polymères précurseurs de formule générale (IIA) ou (IIB), n est supérieur ou égal à 6.

20

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## EXEMPLES

### 25 1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PRÉCURSEURS DE FORMULE (IIIA) ou (IIIB)

#### Exemple 1.1 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (A)

Dans un ballon, on dissout 17,8 g de 2-amino-2-méthyl-1-propanol dans 100 ml d'une solution 0,1M d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. On ajoute ensuite 24 ml de diéthylcarbonate et la solution obtenue est agitée pendant 24 heures. Le solvant est alors évaporé. Après séchage, on obtient 17,26 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone avec un rendement de 75 %.

30 On lave 5,28 g d'hydruure de sodium à 50 % par du pentane. On l'ajoute à un mélange THF/DMSO (100 ml THF/100 ml DMSO). Cette solution est refroidie à 0°C. On y ajoute 11,5 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone obtenue à l'issue de la première étape. Le système de refroidissement est interrompu et le milieu réactionnel est agité pendant 1h30, il apparaît alors un précipité blanc. La température est de nouveau portée à 0°C et

1 équivalent de  $\text{CS}_2$  (7,6 g) est ajouté. La solution se colore en rouge et l'agitation est maintenue jusqu'à ce que le milieu réactionnel soit parfaitement limpide (environ 3 heures). La solution est alors reprise par de l'eau et extraite au dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et additionnée par 50 ml d'éthanol et 16,2 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue toute la nuit à température ambiante et la solution jaune obtenue est concentrée sous vide avant d'être reprise par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Enfin, elle est extraite par de l'éther.

On isole 7,9 g de dithiocarbamate de formule (A) par chromatographie sur colonne.  
Le rendement est de 23 %.

#### Exemple 1.2 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (B)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % par du pentane. Il est ensuite introduit dans un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute ensuite 4,35 g d'oxazolidone et la solution est agitée une heure à température ambiante. Un précipité blanc apparaît.

Le milieu réactionnel est alors refroidi à  $-20^\circ\text{C}$  et on ajoute 3,6 ml de  $\text{CS}_2$ . La solution se colore en orange. Elle est agitée 10 min à  $-20^\circ\text{C}$  puis 2 heures à  $0^\circ\text{C}$ . Le milieu réactionnel est de nouveau refroidi à  $-20^\circ\text{C}$  et on ajoute 4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée 10 min à  $-20^\circ\text{C}$ , 1 heure à  $0^\circ\text{C}$  et 1 heure à température ambiante.

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther et la phase organique est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium.

On isole 2,6 g de dithiocarbamate de formule (B) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 23 %.

#### Exemple 1.3 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (C)

On mélange 66 g d'éphédrine à 72 g d'urée. Le mélange est chauffé à  $170^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes puis à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute 200 ml d'eau. Le précipité blanc qui se forme est filtré et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique, puis recristallisé dans l'éthanol. On obtient 28 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone avec un rendement de 37 %.

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane et on ajoute un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute 9,5 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone précédemment obtenue et la solution est agitée une heure à

température ambiante. Le milieu réactionnel est alors refroidi à 0°C et on y ajoute 3 ml de CS<sub>2</sub>. La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et extrait par du dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol, puis 4 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 2 heures et le milieu réactionnel est repris par de l'acétate d'éthyle. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 4,5 g de dithiocarbamate de formule (C) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 42 %.

#### Exemple 1.4 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (D)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane, puis on ajoute un mélange THF/DMSO (50 ml THF / 50 ml DMSO). On ajoute ensuite 5,5 ml d'indoline au mélange et la solution est agitée 1 heure à température ambiante.

Elle est ensuite refroidie à 0°C et on y ajoute 3,6 ml de CS<sub>2</sub>. La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et lavé au dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol et 6,4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée pendant 2 heures, puis reprise par de l'éther. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée.

On isole 11 g de dithiocarbamate de formule (D) par chromatographie sur colonne sous forme de cristaux jaunes. Le rendement est de 79 %.

#### Exemple 1.5 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (E)

On ajoute 1 g de 5-méthyl-2-pyrrolidinone dans 20 ml d'un mélange 1/1 THF/DMSO. On y ajoute 0,56 g de potasse, puis 1 ml d'eau et 0,6 ml de CS<sub>2</sub>. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure ; la solution devient rouge-noir.

Elle est refroidie à 0°C et on ajoute 1 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à 0°C puis pendant 2 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est repris par de l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et lavée par de l'eau, puis par une solution concentrée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 0,86 g de dithiocarbamate de formule (E) par chromatographie sur colonne sous forme d'huile jaune. Le rendement est de 26 %.

**Exemple 1.6 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (F)**

On lave 1,76 g de NaH à 50 % (30 mmol) par du pentane, puis on ajoute 50 ml de  
5 THF et 50 ml de DMSO. On refroidit cette solution à 0°C, puis on ajoute 3,8 g  
d'imidazolidinone (30 mmol). On enlève le bain froid.

Après 1h30, un précipité blanc s'est formé. On refroidit à 0°C, puis on ajoute CS<sub>2</sub>.  
La solution se colore en rouge et l'agitation est prolongée jusqu'à ce que la solution soit  
limpide (3 heures).

10 La solution est alors hydrolysée par de l'eau et extraite au dichlorométhane. On  
ajoute 200 ml d'acétone à la phase aqueuse puis 4,2 g d'iode.

Après 2 heures d'agitation à température ambiante, la solution obtenue est jaune ;  
elle est concentrée sous vide avant d'être diluée par une solution saturée en NaCl et  
extraite par de l'éther.

15 La purification du brut réactionnel par chromatographie sur colonne  
(heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) permet d'isoler 4,2 g de dimère. Le  
rendement est de 67 %.

On met 2 g de dimère (5,2 mmol) en solution dans 10 ml de 1,2-dichloroéthane. On  
ajoute 1,12 g (6,8 mmol) d'AIBN et la solution est chauffée à reflux sous argon pendant 6  
20 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le brut réactionnel est purifié par  
chromatographie sur colonne (dichlorométhane/heptane dans un rapport 9/1 puis 7/3).  
On obtient 2,34 g de dithiocarbamate de formule (F), soit un rendement de 33 %.

**Exemple 1.7 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (G)**

25

Dans un ballon, on met en solution 6,8 g de phénylglycinol (50 mmol) dans 50 ml  
d'une solution 0,2 M de EtONa dans l'éthanol (préparée par addition de 10 mmol de NaH  
à 50 ml d'éthanol). On ajoute à cette solution 6 ml de diéthyl carbonate (50 mmol). La  
solution est agitée pendant 24 heures, le solvant est ensuite évaporé. Le résidu est dilué  
30 par une solution aqueuse saturée de NaCl et extrait à l'acétate d'éthyle.

Après séchage et évaporation, le brut réactionnel est purifié par chromatographie  
sur colonne (dichlorométhane/acétate d'éthyle dans un rapport 95/5). On obtient 4,6 g  
d'oxazolidinone, soit un rendement de 56 %.

On lave 0,53 g de NaH à 50 % (11 mmol) par du pentane puis on ajoute 20 ml de  
35 THF et 20 ml de DMSO. On ajoute ensuite 1,6 g d'oxazolidinone (10 mmol). Après 30  
minutes de réaction, 200 ml d'éther sont ajoutés provoquant la formation de deux phases.  
La phase surnageante est éliminée et le résidu est repris par de l'acétone, puis précipité  
par ajout d'éther. La phase surnageante est de nouveau éliminée.

On ajoute 100 ml d'acétone au résidu, puis 1,12 ml (7 mmol) de chloromalonate de diéthyle. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, la solution jaune obtenue est concentrée sous vide. Elle est ensuite diluée par une solution saturée en NaCl, puis extraite par de l'éther.

- 5 Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 7/3) ; on isole 0,94 g de dithiocarbamate de formule (G). Le rendement est de 33 %.

#### Exemple 1.8 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (H)

10

- Dans un ballon, on met en solution 15,5 g de sérine méthylesterchlorhydrate (100 mmol) dans 140 ml d'eau. On ajoute 10,5 g de  $\text{KHCO}_3$  (105 mmol). Après 10 minutes, 14,6 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sont ajoutés. La solution est refroidie à 0°C, puis 70 ml de phosgène (133 mmol d'une solution de 1,9 M dans toluène) sont ajoutés lentement pendant 20 minutes. La solution est agitée toute la nuit à température ambiante. On obtient deux phases qui sont séparées ; la phase aqueuse est évaporée et le résidu est repris par de l'acétate d'éthyle. La phase organique est concentrée pour donner 14,3 g d'oxazolidinone intermédiaire, soit un rendement de 99 %.

- 20 On met en solution 1,45 g d'oxazolidinone (10 mmol) dans 20 ml de DMF, puis on ajoute 1,2 ml (20 mmol) de  $\text{CS}_2$ . La solution est refroidie à 0°C, puis on ajoute 0,48 g (10 mmol) de NaH. La solution est agitée 30 minutes à 0°C, puis 30 minutes à température ambiante. Elle est de nouveau refroidie à 0°C et on y ajoute 0,8 ml (5 mmol) de chloromalonate de diéthyle. Après 30 minutes d'agitation à 0°C, puis 30 minutes à température ambiante, la solution est diluée par de l'acétate d'éthyle. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 7/3) ; on isole 1,2 g de dithiocarbamate de formule (H). Le rendement est de 64 %.

#### 30 Exemple 1.9 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (I)

- On introduit dans un ballon 4,6 ml de cyclohexylamine (40 mmol) en solution dans 40 ml d'éther éthylique, puis on ajoute 5,5 ml de triéthylamine (40 mmol) et 3,5 ml (45 mmol) de chloroformate de méthyle. Après trois heures de réaction, la solution est hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par une solution d'HCl 1N, de  $\text{NaHCO}_3$  saturée, puis par de la saumure. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide pour donner 5,9 g (94 %) de carbamate intermédiaire.

On met en solution 1,57 g (10 mmol) de ce carbamate intermédiaire dans 20 ml de DMF, puis on ajoute 1,2 ml (20 mmol) de CS<sub>2</sub>. La solution est refroidie à 0°C et on ajoute 0,48 g (10 mmol) de NaH à 50 %. Après une heure à 0°C, on ajoute la solution contenant le sel de sodium à une solution de 1,24 ml (9,5 mmol) de 2-bromopropionate d'éthyle dans 20 ml de DMF à 0°C.

Après deux heures d'agitation à température ambiante, on obtient une solution jaune qui est diluée par ajout d'éther éthylique et hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par de l'eau, puis par de la saumure avant d'être séchée et concentrée sous vide.

Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) : on isole 1,6 g de dithiocarbamate de formule (I). Le rendement est de 50 %.

#### Exemple 1.10 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (J)

15

On met en solution 0,58 g (3 mmol) de carbamate intermédiaire (préparé à partir de l'o-toluidine et le (Boc)<sub>2</sub>O (di-tert-butylidicarbonate) dans 10 ml de DMF ; puis on ajoute 0,35 ml (6 mmol) de CS<sub>2</sub>. La solution est refroidie à 0°C et on ajoute 0,144 g (3 mmol) de NaH à 50 %. Après une heure à 0°C, la solution contenant le sel de sodium est ajoutée lentement sur une solution de 0,39 ml (3 mmol) de 2-bromopropionate d'éthyle dans 10 ml de DMF à 0°C.

Après 2 heures d'agitation à température ambiante, la solution jaune obtenue est diluée par ajout d'éther éthylique et hydrolysée par ajout d'eau. La phase organique est lavée par de l'eau puis par de la saumure avant d'être séchée et concentrée sous vide.

Le brut réactionnel est purifié par colonne (heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1) : on isole 0,68 g de dithiocarbamate de formule (J). Le rendement est de 61 %.

#### Exemple 1.11 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (K)

Dans un ballon placé sous argon, on met en suspension 1,3 équivalent de NaH (1,24g ; 26 mmol) dans 10 ml de THF. On ajoute à 0°C 1 équivalent de diphenyle amine (3,38 g ; 20 mmol) en solution dans un mélange de 18 ml de DMSO et 9 ml de THF. La couleur vire au vert clair.

Après une heure d'agitation, on ajoute 2,36 équivalents de CS<sub>2</sub> (2,84 ml ; 47,2 mmol), la solution devient orange-jaune. Après agitation pendant 30 minutes, la solution est refroidie à -20°C et 1 équivalent d'agent chloré (3,20 ml ; 20 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant deux heures à température ambiante. Elle est ensuite

hydrolysée, et extraite à l'éther éthylique, puis séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide.

Le produit est isolé. Il se présente sous forme d'un solide beige (point de fusion : 65°C). Le rendement est de 85 % sans purification.

5

#### Exemple 1.12 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (L)

Dans un ballon sous argon, on met en suspension 1,3 équivalent de NaH (1,24 g ; 26 mmol) dans 10 ml de THF. On ajoute au goutte à goutte, à température ambiante, 1  
10 équivalent de méthylphénylamine (2,16 ml ; 20 mmol) en solution dans un mélange de 20 ml de DMSO et 10 ml de THF. Le mélange est chauffé à reflux du THF pendant 10 minutes. La couleur vire au jaune-vert.

Après une heure d'agitation, 2,36 équivalents de CS<sub>2</sub> (2,84 ml ; 47,2 mmol) sont  
15 additionnés à 0°C. La solution devient alors marron-rouge. Après agitation pendant 30 minutes, la solution est refroidie à -15°C et 1 équivalent d'agent chloré (3,20 ml ; 20 mmol) est ajouté. La solution devient marron-jaune ; elle est agitée pendant deux heures à température ambiante. Elle est ensuite hydrolysée, et extraite à l'éther éthylique, puis séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous vide.

Après purification par chromatographie sur colonne (heptane/acétate d'éthyle :  
20 9/1), on isole 4,42 g de produit. Il se présente sous forme d'une huile jaune. Le rendement est de 70 %.

## 2. PREPARATION DES HOMOPOLYMERES de formule (IIA) ou (IIB)

25 Ces exemples démontrent que la polymérisation radicalaire est contrôlée grâce à l'utilisation de précurseurs de formule générale (III). Le caractère de contrôle de la réaction apparaît au travers des valeurs des indices de polymolécularité  $I_p = M_w/M_n$ , inférieurs à 1,5, et des valeurs de masse moléculaire en nombre  $M_n$ , proches des valeurs théoriques et exprimées par la formule suivante :

30

$$M_n = \frac{M_m}{M_p} \frac{x}{100} M_{mol}$$

avec :  $M_n$  : mole de monomère

$M_p$  : mole de précurseur de formule (III)

35

$x$  : conversion du monomère (%)

$M_{mol}$  : masse moléculaire du monomère (g/mol)

**Exemple 2.1 : homopolymère de styrène**

On introduit dans un ballon de 10 ml :

- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
- 5 - 40 mmol de styrène (4,16 g).

La température est portée à 95°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 12 heures au cours desquelles on additionne 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène.

L'analyse par G.P.C. de l'homopolymère précédemment obtenu permet de mesurer sa masse moyenne en nombre  $M_n$ . Elle permet également de mesurer sa masse moyenne en poids ( $M_w$ ) et donc l'indice de polydispersité  $I_p$ , correspondant au

15 rapport de  $M_w$  sur  $M_n$ .

Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 43.%,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 3500$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,1$ .

20

**Exemple 2.2 : homopolymère d'acrylate de méthyle**

On introduit dans un ballon :

- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
- 25 - 40 mmol d'acrylate de méthyle (3,44 g).

La température est portée à 80°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 6 heures au cours desquelles on ajoute 0,02 mmol de peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

- 30 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 77 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 3000$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,1$ .

35

**Exemple 2.3 : homopolymère de styrène/cinétique de polymérisation**

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 5,504 g de styrène,
- 5 - 0,231g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,4 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 0,9 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. La polymérisation dans les différents tubes est arrêtée à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

10

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

15

Tableau 1

| Temps (min) | Conversion (%) | Mn   | Ip  |
|-------------|----------------|------|-----|
| 63          | 6,6            | 770  | (*) |
| 126         | 14,4           | 1260 | (*) |
| 240         | 27,4           | 1700 | 1,2 |
| 359         | 37,2           | 2200 | 1,2 |
| 1443        | 80,0           | 4400 | 1,2 |

(\*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour ces échantillons.

20

**Exemple 2.4 : homopolymère d'acrylate d'éthyle/cinétique de polymérisation**

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 25 - 5,533 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,241g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,3 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 10 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. Les polymérisations dans les tubes sont arrêtées à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

30

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

5

Tableau 2

| Temps (min) | Conversion (%) | Mn   | Ip  |
|-------------|----------------|------|-----|
| 31          | 1,9            | 323  | (*) |
| 49          | 15,6           | 2100 | 1,7 |
| 101         | 50,6           | 4300 | 1,6 |
| 150         | 63,5           | 5300 | 1,5 |
| 211         | 77,2           | 5900 | 1,6 |

(\*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour cet échantillon.

10

#### Exemple 2.5 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,2 mg de peroxyde de lauroyle.

15

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 4,1 mg après 4 heures.

20

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,1 %,
- masse moléculaire moyenne Mn = 8500 ,
- indice de polydispersité Ip = 1,3.

25

#### Exemple 2.6 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle.

30

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 5,0 mg après 2 heures,
- 3,8 mg après 4 heures.

5

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,5 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 10\,700$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,2$ .

10

#### Exemple 2.7 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

15

- 1,82 g d'acétate de vinyle,
- 85,1 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 8,8 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

20

- 8,1 mg après 2 heures,
- 8,0 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

25

- taux de conversion : 59,2 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 4600$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 2,0$ .

#### Exemple 2.8 : homopolymère de styrène

30

On introduit dans un ballon :

- 2,24 g de styrène,
- 0,113 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle.

35

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 3,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,0 %,
- 5      - masse moléculaire moyenne  $M_n = 7600$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,6$ .

#### Exemple 2.9 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

- 10      On introduit dans un ballon :
- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
  - 0,115 g de dithiocarbamate de formule (C), et
  - 4,3 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles

15      plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,6 mg après 2 heures,
- 4,9 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère

20      résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 95,2 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 8600$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,4$ .

#### 25      Exemple 2.10 : homopolymère d'acétate de vinyle

- On introduit dans un ballon :
- 1,84 g d'acétate de vinyle,
  - 0,112 g de dithiocarbamate de formule (C), et
  - 30      - 8,3 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles

plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 8,8 mg après 2 heures,
- 8,0 mg après 4 heures.

35

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 33 %,

- masse moléculaire moyenne  $M_n = 2500$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,4$ .

#### Exemple 2.11 : homopolymère de styrène

5

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 95,1 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
- 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

10

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,2 mg après 2 heures,
- 3,9 mg après 4 heures.

15

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,6 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 6800$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 2,0$ .

20

#### Exemple 2.12 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 2,15 g d'acrylate d'éthyle,
- 98,7 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
- 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

25

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,5 mg après 2 heures,
- 4,1 mg après 4 heures.

30

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 91,8 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 7900$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,6$ .

35

**Exemple 2.13 : homopolymère de styrène**

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 5 - 87 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,6 mg après 2 heures,
- 10 - 4,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,1 %,
- 15 - masse moléculaire moyenne  $M_n$  = 8300 ,
- indice de polydispersité  $I_p$  = 1,4.

**Exemple 2.14 : homopolymère d'acrylate d'éthyle**

20 On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 88,5 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

25 La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,5 mg après 2 heures,
- 4,5 mg après 4 heures.

30 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,4 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n$  = 9700 ,
- indice de polydispersité  $I_p$  = 1,2.

**Exemple 2.15 : homopolymère d'acétate de vinyle**

On introduit dans un ballon :

- 1,83 g d'acétate de vinyle,
- 5 - 97,4 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 8,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 8,5 mg après 2 heures,
- 10 - 8,3 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 23,4 %,
- 15 - masse moléculaire moyenne  $M_n$  = 2100 ,
- indice de polydispersité  $I_p$  = 1,35.

**Exemple 2.16 : homopolymère d'acétate de vinyle**

20 On introduit dans un tube de verre:

- 0,015 mmol d'AIBN (2,4 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (33,8 mg)

25 Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- 30 - taux de conversion : 61 %,
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  = 5600,
- indice de polydispersité  $I_p$  = 1,4.

**Exemple 2.17 : homopolymère du styrène**

On introduit dans un tube de verre :

- 0,014 mmol d'AIBN (2,3 mg),
- 5    - 10 mmol de styrène (1,03 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (32 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. La polymérisation dure 24 heures.

- 10    Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- taux de conversion : 95 %,
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 7200$ ,
- 15    - indice de polydispersité  $I_p = 1,19$ .

**Exemple 2.18 : homopolymère du méthacrylate de méthyle**

On introduit dans un tube de verre :

- 20    - 0,012 mmol d'AIBN (2 mg).
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g),
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (F) (31,7 mg) et
- 1 g de méthyléthyl cétone.

- 25    Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont les suivants :

- 30    - taux de conversion : 96 %,
- masse molaire moyenne en nombre :  $M_n = 13900$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,64$ .

**Exemple 2.19 : homopolymère de l'acétate de vinyle**

On introduit dans un tube de verre:

- 0,026 mmol d'AIBN (2 mg),
- 5 - 10 mmol d'acétate de vinyle (0,86 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

Le tube est fermé par un robinet à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 21%,
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 1140$ ,
- 15 - indice de polydispersité  $I_p = 2,32$ .

**Exemple 2.20 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle**

On introduit dans un tube de verre:

- 20 - 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

25 Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 62 %,
- 30 - masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 7500$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,39$ .

**Exemple 2.21 : homopolymère du styrène**

35 On introduit dans un tube de verre :

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol de styrène (1,04 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (G) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. La polymérisation dure 24 heures.

5 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène.

- taux de conversion : 95 %,
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 5300$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,28$ .

#### 10 Exemple 2.22 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,026 mmol d'AIBN (4,2 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (0,86 g), et
- 15 - 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

20 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 60 %,
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 4700$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,91$ .

25

#### Exemple 2.23 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 30 - 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 24 heures.

35 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 72 %,

- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 6000$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,48$ .

#### Exemple 2.24 : homopolymère du styrène

5

On introduit dans un tube de verre:

- 0,013 mmol d'AIBN (2,1 mg),
- 10 mmol de styrène (1,04 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (H) (48 mg).

10

Le tube est fermé par un bouchon à vis et est ensuite immergé dans un bain d'huile préchauffé à 110°C. La polymérisation dure 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les

15 suivants :

- taux de conversion : 87 %,
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 8200$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,23$ .

20

#### Exemple 2.25 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,14 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (48 mg).

25

Le tube est connecté à une rampe à vide, plongé dans l'azote liquide, puis trois cycles "congélation / vide / retour à l'ambiante" sont effectués sur le contenu du tube afin de le dégazer. Celui-ci est ensuite scellé sous vide. Après retour à l'ambiante, il est

30

immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. La polymérisation dure 28 heures.

Le polymère est récupéré par ouverture du tube puis évaporation des traces de monomère résiduel. Il est analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 6,6 %
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 890$
- indice de polydispersité  $I_p = 1,24$

35

**Exemple 2.26 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle**

On introduit dans un tube de verre:

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 5 - 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (42 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 64 heures à 80°C.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 69 %.
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 9500$
- 15 - indice de polydispersité  $I_p = 1,2$ .

**Exemple 2.27 : homopolymère du styrène**

On introduit dans un tube de verre :

- 20 - 9,6 mmol de styrène (1 g) et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (I) (40,2 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 72 heures à 110°C.

- 25 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 70 %
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 6200$
- 30 - indice de polydispersité  $I_p = 1,14$

**Exemple 2.28 : homopolymère de l'acétate de vinyle**

On introduit dans un tube de verre :

- 35 - 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,15 mmol de dithiocarbamate de formule (J) (56 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 27 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les

5 suivants :

- taux de conversion : 25,7 %
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  = 2200
- indice de polydispersité  $I_p$  = 1,66

#### 10 Exemple 2.29: homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g) et
- 15 - 0,13 mmol de dithiocarbamate de formule (J) (48 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 10. La polymérisation dure 64 heures à 80°C.

20 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 76 %
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  = 6700
- indice de polydispersité  $I_p$  = 1,2.

25

#### Exemple 2.30 : homopolymère de l'acétate de vinyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,016 mmol d'AIBN (2,7 mg),
- 30 - 50 mmol d'acétate de vinyle (4,3 g), et
- 0,62 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (251 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 41 heures à 80°C.

35 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 47,8 %

- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 5000$
- indice de polydispersité  $I_p = 1,43$

#### Exemple 2.31 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

5

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol d'AIBN (0,56 mg),
- 10 mmol d'acrylate d'éthyle (1 g), et
- 0,12 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (50 mg).

10

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 21 heures à 80°C

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

15

- taux de conversion : 67 %.
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 5900$
- indice de polydispersité  $I_p = 1,22$ .

20

#### Exemple 2.32 : homopolymère du styrène

On introduit dans un ballon :

- 0,026 mmol de peroxyde de lauroyle (4,3 mg),
- 21,3 mmol de styrène (2,22 g), et
- 0,27 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (108 mg).

25

Le ballon est surmonté d'un réfrigérant, placé sous courant d'azote et immergé dans un bain d'huile préchauffé à 115°C. Deux nouveaux ajouts de peroxyde de lauroyle sont effectués au bout de deux et quatre heures de réaction (0,026 mmol à chaque fois).

30

La réaction est stoppée au bout de 24 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 98 %
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 6700$
- indice de polydispersité  $I_p = 1,7$ .

35

**Exemple 2.33 : homopolymère de l'acétate de vinyle**

On introduit dans un tube de verre :

- 0,004 mmol d'AIBN (0,6 mg),
- 5 - 11,6 mmol d'acétate de vinyle (1 g), et
- 0,146 mmol de dithiocarbamate de formule (K) (49,8 mg).

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25. La polymérisation dure 100 heures à 60°C.

- 10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C en milieu THF et en équivalents polystyrène. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 71,4 %
- masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 5400$
- 15 - indice de polydispersité  $I_p = 1,29$

**3 - SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS DE FORMULE (IA)**

20 **Exemple 3.1 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)**

On prépare une solution mère à partir de :

- 4,01 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,176 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 25 - 8,8 mg d'AIBN.

On introduit 1,06 g de cette solution dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

- 30 Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 81,5 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 7300$ ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,4$ .

35

On introduit dans le ballon :

- 2,08 g de styrène, et
- 4,4 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 5 - taux de conversion : 93,8 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 20\ 100$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,2$ .

### Exemple 3.2 : copolymère à blocs p(AEt-b-AVM)

10

On introduit 1,38 g de la solution mère préparée pour l'exemple 3.1 dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

15 Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 72,4 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 5100$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,4$ .

20

On introduit dans le ballon :

- 1,72 g d'acétate de vinyle, et
- 4,2 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

25

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 15,6 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 7200$  ,
- 30 - indice de polydispersité  $I_p = 1,5$ .

### Exemple 3.3 : copolymère à blocs p(St-b-AEt)

On prépare une solution mère à partir de :

- 35 - 4,01 g de styrène,
- 0,168 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 8,3 mg d'AIBN.

1,00 g de cette solution est prélevé et introduit dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

5 On prélève une petite fraction du polymère obtenu on l'analyse en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 86,9 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 4500$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,3$ .

10

On introduit dans le ballon :

- 1,92 g d'acrylate d'éthyle, et
- 3,7 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

15

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,8 %,
- masse moléculaire moyenne  $M_n = 14\ 100$  ,
- indice de polydispersité  $I_p = 1,7$ .

20

#### Exemple 3.4 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)

On prépare une solution mère de :

25

- 7,5 ml d'acrylate d'éthyle,
- 3,9 mg d'AIBN ( $2,4 \cdot 10^{-5}$  mole).

On introduit 1,08 ml de cette solution dans un tube en verre. Puis, on ajoute 50,5 mg ( $1,25 \cdot 10^{-4}$  mole) de précurseur de formule K. Le contenu du tube est dégazé par trois cycles "congélation-vide-retour à l'ambiante", puis scellé sous vide. Le tube est alors

30 placé pendant 21 heures dans un bain d'huile maintenu à 80°C. A la fin de la réaction, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

30

Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

35

- taux de conversion : 67,4 %
- masse molaire moyenne  $M_n : 5500$
- indice de polydispersité :  $I_p = 1,22$

On introduit dans un tube en verre :

- 0,75 g de styrène,
- 1 ml de toluène,
- 1,65 mg d'AIBN,
- 0,5 g de polyacrylate d'éthyle obtenu ci-dessus.

5       Après un dégazeage identique à celui décrit ci-dessus, le tube est scellé sous vide. Après 72 heures à 110°C, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du copolymère obtenu sont les suivantes :

- 10       - taux de conversion : 49,4 %  
- masse molaire moyenne  $M_n$  : 8500  
- indice de polydispersité :  $I_p=1,34$

#### Exemple 3.5 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)

15

On prépare une solution mère de :

- 5,4 ml d'acrylate d'éthyle,
- 3 mg d'AIBN ( $2,4 \cdot 10^{-5}$  mole).

20       On introduit 1,08 ml de cette solution dans un tube en verre. Puis, on ajoute 41,8 mg ( $1,1 \cdot 10^{-4}$  mole) de précurseur de formule I. Le contenu du tube est dégazé par trois cycles "congélation-vide-retour à l'ambiante", puis scellé sous vide. Le tube est alors placé pendant 21 heures dans un bain d'huile maintenu à 80°C. A la fin de la réaction, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

25       Les caractéristiques du polymère obtenu sont les suivantes :

- taux de conversion : 69,7 %
- masse molaire moyenne  $M_n$  : 7050
- indice de polydispersité :  $I_p=1,2$

30       On introduit dans un tube en verre :

- 1 g de styrène,
- 1 ml de toluène,
- 2 mg d'AIBN,
- 0,72 g de polyacrylate d'éthyle obtenu ci-dessus.

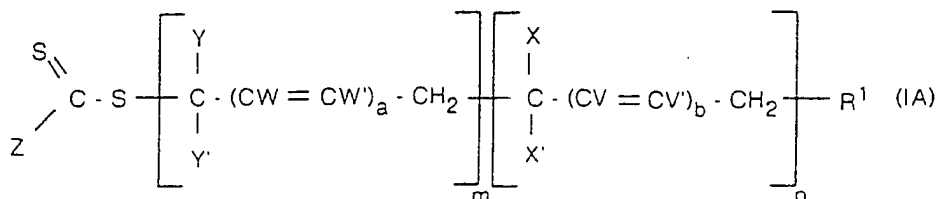
35       Après un dégazeage identique au précédent, le tube est scellé sous vide. Après 72 heures à 110°C, le tube est ouvert et les résidus de monomère sont éliminés par évaporation sous vide.

Les caractéristiques du copolymère obtenu sont les suivantes :

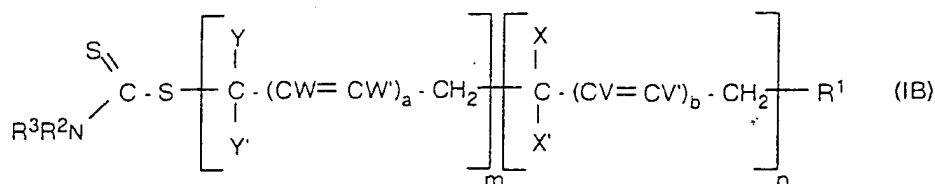
- taux de conversion : 26,1 %,
- masse molaire moyenne  $M_n$  : 12900,
- indice de polydispersité :  $I_p=1,29$ .

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (IA) ou (IB) :



5



dans lesquelles :

10 - R<sup>1</sup> représente :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
  - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
  - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes
- 15 phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :  
 alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR),  
 carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle,  
 arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleimido, succinimido, amidino,  
 guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-
- 20 alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou  
 ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide  
 sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants  
 cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

25

- Z est un cycle éventuellement substitué comprenant un atome d'azote par lequel Z est  
 lié au groupe C(=S)-S- de la formule (IA), les autres atomes dudit cycle induisant un  
 effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de  
 l'atome d'azote,

30

-  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représentent :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
- un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

5 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par :

- des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués,
- des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyle (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle,
- des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

15

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

et, pour au moins  $R^2$  ou  $R^3$ , ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) induisent un effet de délocalisation ou électro-attracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel  $R^2$  et  $R^3$  sont liés,

20

- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

25 - X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi R', OR', OCOR', NHCOH, OH, NH<sub>2</sub>, NHR', N(R')<sub>2</sub>, (R')<sub>2</sub>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, NHCOR', CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R', CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR' ou CONR'<sub>2</sub>, dans lesquels R' est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

30

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

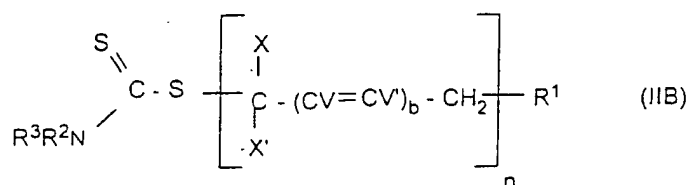
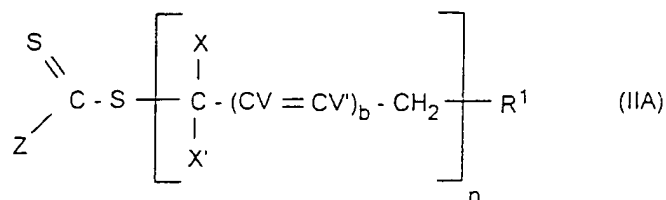
- m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

35

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$ ,

- un composé précurseur de formule générale (IIA) ou (IIB) :



5

dans laquelle Z, X, X', V, V', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont la même signification, et, b et n la même valeur, que précédemment,

10 - un initiateur de polymérisation radicalaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, et les nitriles vinyliques.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone.

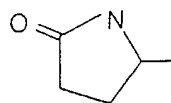
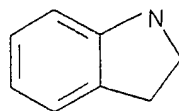
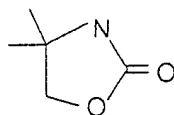
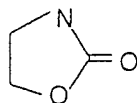
20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle Z comprend au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle Z à -C(=S)S, cet hétéroatome étant choisi parmi O, S, N et/ou P.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est un cycle aromatique.

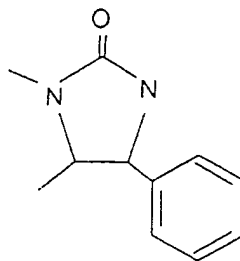
25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z comprend au moins un des groupes fonctionnels suivants : carbonyle (C=O), SO<sub>2</sub>, POR'', R'' représentant un groupe alkyle, aryle, OR, SR, NR<sub>2</sub> avec R, identiques ou différents, représentant un groupe  
30 alkyle ou aryle.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR), carbamoyl (-CONR<sub>2</sub>), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR<sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z est substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué.
9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (IA) et (IIA), le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle Z est choisi parmi l'un des cycles suivants :



50



11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les composés de  
5 formule (IB) et (IIB),  $R^2$  et/ou  $R^3$  exercent un effet  $\pi$  attrateur.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que  $R^2$  et/ou  $R^3$  représentent  
un groupe carbonyle ou (hétéro)aromatique.

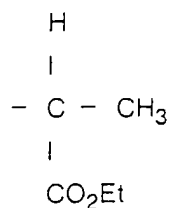
10 13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les composés de  
formule (IB) et (IIB),  $R^2$  et/ou  $R^3$  exercent un effet  $\Sigma$  attrateur.

14. Procédé selon la revendication 1 ou 13, caractérisé en ce que,  $R^2$  et/ou  $R^3$   
représentent un groupe alkyle substitué par des groupes électro-attracteurs.

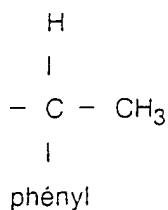
15

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce  
que  $R^1$  est choisi parmi les groupements :

20



25



51

H

I

- C - CO<sub>2</sub>Et

I

CO<sub>2</sub>Et

5

CH<sub>3</sub>

I

- C - S - phényl

I

CO<sub>2</sub>Et

10

H

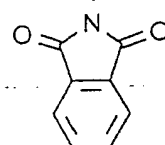
I

O

||

- C - C - Ph

I



- 15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 15 à 6, caractérisé en ce que le composé précurseur de formule générale (IIA) est un polymère, et en ce que ledit polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')<sub>b</sub> = CH<sub>2</sub> au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule
- 20 générale (IIIA) ou (IVA) :

S

||

C - S - R<sup>1</sup>

(IIIA)

25

/

Z

R<sup>1</sup>-(S - C - Z)<sub>p</sub>

(IVA)

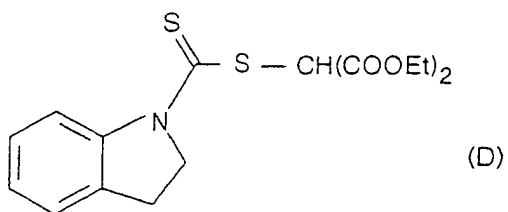
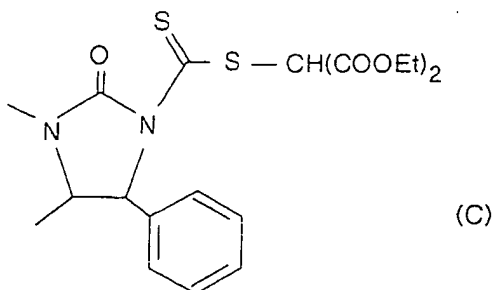
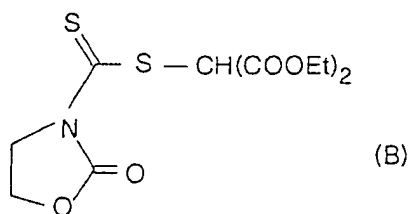
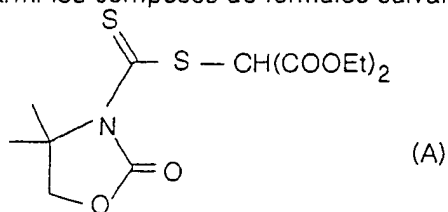
30

||

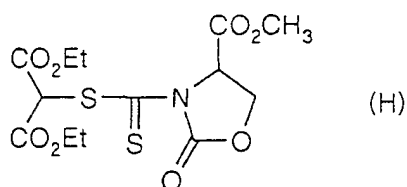
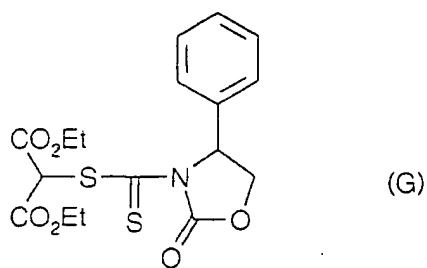
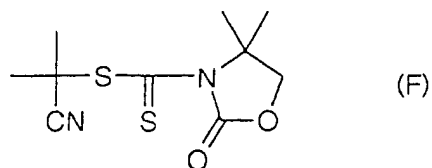
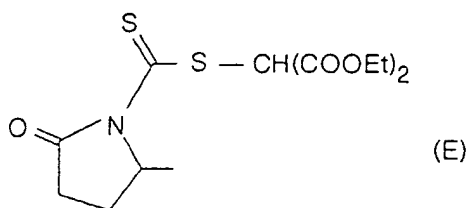
S

p étant compris entre 2 et 10

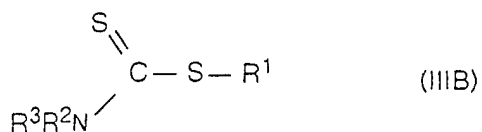
17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IIIA) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



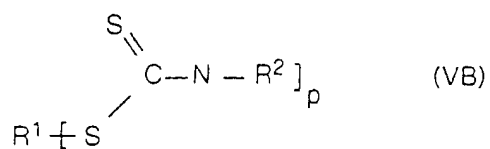
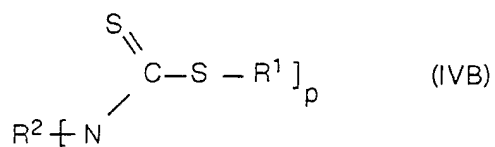
53



- 10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 11 à 16, caractérisé en ce  
que le composé précurseur de formule générale (IIB) est un polymère, et en ce que ledit  
polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement  
insaturé de formule :  $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$  au cours de laquelle ledit monomère est  
mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de  
15 formule générale (IIIB), (IVB) ou (VB) :

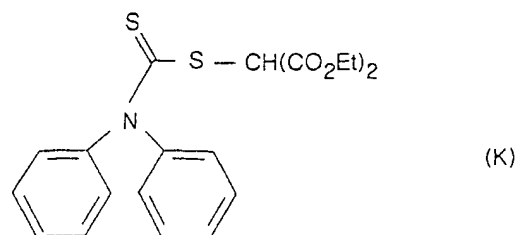
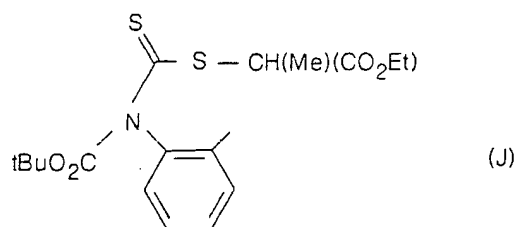
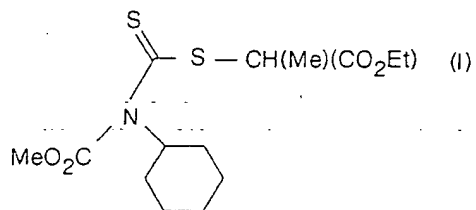


54



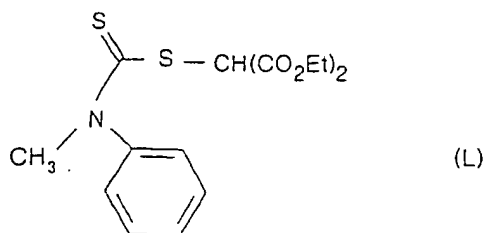
p étant compris entre 2 et 10.

- 5 19. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IIIB) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



10

55



20. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 15 en utilisant :
- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
  - à la place du composé précurseur de formule (IIA) ou (IIB) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.
21. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.
22. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
23. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.
24. Polymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :
- polystyrène/polyacrylate de méthyle
  - polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
  - polystyrène/polyacrylate de tertibutyle,
  - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
  - polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
  - polyacrylate de tertibutyle/polyacétate de vinyle.
25. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé de formule :  $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$ , un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule (IIIA), (IIIB), (IVA), (IVB) ou (VB).

26. Polymère selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
27. Polymère selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.
- 5 28. Composé de formule générale (IIA) ou (IIB), caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/02867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F293/00 C08F2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                 | Relevant to claim No.             |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| P, X       | WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 January 1998                                                                                 | 1-10, 16, 20-28                   |
| Y          | * page 5, lines 9-15 ; page 15, lines 3-9 ; page 4, line 1- page 6, line 6 ; page 2, lines 6-10 ; page 10, lines 13-35 ; page 18, lines 9-12* see page 2, line 35 - page 3, line 5 | 11, 13, 15, 18                    |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 October 1992. & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 July 1992 see abstract; figures 10, 24                            | 1, 3, 4, 6, 11-14, 16, 18, 20, 21 |
| -/--       |                                                                                                                                                                                    |                                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 1999

Date of mailing of the international search report

03/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/FR 98/02867

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                            | Relevant to claim No.      |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X          | US 2 396 997 A (FRYLING ET AL)<br>19 March 1946<br><br>* page 2, lines 29-30 ; page 2, lines<br>56-57 ; page 4, lines 64-75*<br>see page 2, line 1 - page 3, line 10<br>---                                                                                                   | 1,2,<br>11-14,<br>18,19,25 |
| Y          | EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 April 1991<br>* page 4, line 24- page 5, line 12 ;<br>page 4, lines 11-12*<br>see page 3, line 3<br>---                                                                                                                                        | 11,13,18                   |
| Y          | EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL<br>CO) 28 December 1988<br>see page 23, line 9-41<br>---                                                                                                                                                                             | 1-23                       |
| Y          | WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND<br>RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT)<br>23 May 1996<br>see the whole document<br>---                                                                                                                                        | 1-23                       |
| Y          | OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND<br>PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS<br>CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE<br>GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS"<br>BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF<br>TECHNOLOGY,<br>no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822<br>see abstract<br>----- | 15                         |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02867

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9801478                                | A | 15-01-1998          | AU 3603397 A               | 02-02-1998          |
| US 2396997                                | A | 19-03-1946          | NONE                       |                     |
| EP 0421149                                | A | 10-04-1991          | JP 2844785 B               | 06-01-1999          |
|                                           |   |                     | JP 3212414 A               | 18-09-1991          |
|                                           |   |                     | JP 3287613 A               | 18-12-1991          |
|                                           |   |                     | JP 3093813 A               | 18-04-1991          |
|                                           |   |                     | DE 69009380 D              | 07-07-1994          |
|                                           |   |                     | DE 69009380 T              | 15-09-1994          |
|                                           |   |                     | US 5089601 A               | 18-02-1992          |
| EP 0296850                                | A | 28-12-1988          | JP 64000111 A              | 05-01-1989          |
|                                           |   |                     | DE 3867334 A               | 13-02-1992          |
|                                           |   |                     | US 5190989 A               | 02-03-1993          |
| WO 9615157                                | A | 23-05-1996          | AU 4103596 A               | 06-06-1996          |
|                                           |   |                     | BR 9510336 A               | 02-06-1998          |
|                                           |   |                     | CA 2205030 A               | 23-05-1996          |
|                                           |   |                     | EP 0791016 A               | 27-08-1997          |
|                                           |   |                     | JP 10508885 T              | 02-09-1998          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de internationale No

PCT/FR 98/02867

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08F293/00 C08F2/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                | no. des revendications visées              |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| P, X        | WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ; MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA)<br>15 janvier 1998                                                                                                        | 1-10, 16,<br>20-28                         |
| Y           | * page 5, ligne 9-15 ; page 15, ligne 3-9<br>; page 4, ligne 1 - page 6, ligne 6 ; page.<br>2, ligne 6-10 ; page 10, ligne 13-35 ;<br>page 18, ligne 9-12 *<br>voir page 2, ligne 35 - page 3, ligne 5<br>--- | 11, 13,<br>15, 18                          |
| X           | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 016, no. 528 (C-1001),<br>29 octobre 1992<br>& JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD),<br>17 juillet 1992<br>voir abrégé; figures 10, 24<br>---                                | 1, 3, 4, 6,<br>11-14,<br>16, 18,<br>20, 21 |
| -/-         |                                                                                                                                                                                                               |                                            |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3015

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No  
PCT/FR 98/02867

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                             | no. des revendications visées |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X         | US 2 396 997 A (FRYLING ET AL)<br>19 mars 1946<br><br>* page 2, ligne 29-30 ; page 2, ligne 56-57 ; page 4, ligne 64-75 *<br>voir page 2, ligne 1 - page 3, ligne 10<br>---                                                                                | 1,2,<br>11-14,<br>18,19,25    |
| Y         | EP 0 421 149 A (TOSOH CORP) 10 avril 1991<br>* page 4, ligne 24 - page 5, ligne 12 ;<br>page 4, ligne 11-12 *<br>voir page 3, ligne 3<br>---                                                                                                               | 11,13,18                      |
| Y         | EP 0 296 850 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 28 décembre 1988<br>voir page 23, ligne 9-41<br>---                                                                                                                                                           | 1-23                          |
| Y         | WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 mai 1996<br>voir le document en entier<br>---                                                                                                                       | 1-23                          |
| Y         | OKAWARA M ET AL: "SYNTHESES AND PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF POLYMERS CONTAINING DITHIOCARBAMATE AND XANTHATE GROUPS AND THEIR MODEL COMPOUNDS" BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, no. 78, 1966, pages 1-16, XP002049822<br>voir abrégé<br>----- | 15                            |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document international No

PCT/FR 98/02867

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 9801478 A                                    | 15-01-1998             | AU 3603397 A                            | 02-02-1998             |
| US 2396997 A                                    | 19-03-1946             | AUCUN                                   |                        |
| EP 0421149 A                                    | 10-04-1991             | JP 2844785 B                            | 06-01-1999             |
|                                                 |                        | JP 3212414 A                            | 18-09-1991             |
|                                                 |                        | JP 3287613 A                            | 18-12-1991             |
|                                                 |                        | JP 3093813 A                            | 18-04-1991             |
|                                                 |                        | DE 69009380 D                           | 07-07-1994             |
|                                                 |                        | DE 69009380 T                           | 15-09-1994             |
|                                                 |                        | US 5089601 A                            | 18-02-1992             |
| EP 0296850 A                                    | 28-12-1988             | JP 64000111 A                           | 05-01-1989             |
|                                                 |                        | DE 3867334 A                            | 13-02-1992             |
|                                                 |                        | US 5190989 A                            | 02-03-1993             |
| WO 9615157 A                                    | 23-05-1996             | AU 4103596 A                            | 06-06-1996             |
|                                                 |                        | BR 9510336 A                            | 02-06-1998             |
|                                                 |                        | CA 2205030 A                            | 23-05-1996             |
|                                                 |                        | EP 0791016 A                            | 27-08-1997             |
|                                                 |                        | JP 10508885 T                           | 02-09-1998             |